

明 細 書

ディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒及びディーゼル排ガスの処理方法
技術分野

- [0001] 本発明は、ディーゼル排ガス処理用の触媒及びディーゼル排ガスの処理方法に関する。詳しくはディーゼル排ガスに含有されている粒子状浮遊物、特に炭素微粒子(煤)を従来より低温で燃焼除去可能な触媒に関する。

背景技術

- [0002] ディーゼルエンジンより排出される排ガスにはNO_xのようなガス状物質に加えて、固体又は液体の粒子状浮遊物が含有されている。この粒子状浮遊物は、主に固体の炭素粒子と、固体又は液体の不燃燃料炭化水素系粒子と、燃料中の硫黄が燃焼することにより発生した二酸化硫黄を主成分とした硫化物と、により構成されている。
- [0003] かかる粒子状浮遊物は、その粒径が極めて細かいため、固体状であっても大気中に浮遊しやすく、人体へ取り込まれやすいという問題がある。また、排気ガス中のNO_xについては、ディーゼルエンジンの設計変更によってある程度低減できるのに対し、粒子状浮遊物はエンジンの設計変更では十分に低減することができないことからより深刻な問題を有する。
- [0004] 粒子状浮遊物の問題については、排ガス中からの除去によらざるを得ないが、その方法としては、排気系にフィルターを設置して粒子状浮遊物を捕集し、このフィルターを電気ヒーターで加熱することで捕集された粒子状浮遊物を燃焼させるものがある。しかし、この方法では絶えずフィルターを高温に保持する必要があることから電力コストの上昇を招く。そこで、消費電力低減のためにフィルター表面に燃焼触媒を担持させる手法が一般的となっている。
- [0005] 粒子状浮遊物を燃焼させるための触媒としては、従来から白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属又はこれら貴金属の酸化物を触媒成分として担持した触媒が用いられていたが、これら貴金属触媒の活性温度(以下、燃焼温度と称するときがある。)は500℃以上と高い。そして、かかる高温域ではディーゼル排ガス中に含まれる二酸化硫黄の三酸化硫黄、硫酸ミストへの転化が生じてしまい、粒子状浮遊物の除去はで

きても排ガスの浄化は不完全となるという問題があった。そこで、ディーゼル排ガス処理用にはその用途に応じた触媒の開発が求められる。

- [0006] ここで、本願出願人は、500℃以下の低温でも活性を有し粒子状浮遊物の燃焼が可能な触媒として、特許文献1記載の触媒を提案した。この触媒は、触媒成分を担持する触媒担体である酸化物粒子に、触媒成分として貴金属に替えてカリウム等のアルカリ金属の酸化物を担持させるものであり、これにより350～400℃前後の低い燃焼温度で粒子状浮遊物を燃焼可能な触媒とすることができる。

特許文献1:特開2001-170483号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 上記従来のディーゼル排ガス処理用触媒は、活性温度において当初の目的をクリアし、一応の成果を有する。しかしながら、実際のディーゼルエンジンへの適用を考慮すれば、活性温度はより低いことが望ましい。何故ならば、ディーゼルエンジンからの排気温度は、エンジンが高負荷状態で稼動しているときには350℃以上となるものの、通常の稼動状況(例えば、ディーゼルエンジン搭載車両が市街地を走行する場合等)においては300℃を超えることが少ない。従って、上記触媒を搭載しても通常の稼動状態の排ガスを浄化するには不十分となるおそれがある。
- [0008] そこで、本発明は、従来よりも低い温度、具体的には350℃未満の活性温度を有するディーゼル排ガス処理用の触媒を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行い、触媒の構成要素である、担体及び触媒成分の双方に対して改良を試みた。そして、担体に関する改良として、希土類元素を含む複合酸化物の適用を検討したところ、セリア(酸化セリウム: CeO_2)とジルコニア(酸化ジルコニウム: ZrO_2)との複合酸化物であるセリアージルコニア、又は、セリアと酸化プラセオジム(Pr_2O_3 、又は Pr_6O_{11})との複合酸化物であるセリアー酸化プラセオジムのいずれかを含む酸化物系セラミック粒子が担体として好ましいことを見出し、本発明に想到した。

- [0010] 即ち、本発明は、ディーゼル排ガス中の粒子状浮遊物を燃焼処理するための触媒

であって、セリアージルコニア又はセリアー酸化プラセオジムを含む酸化物系セラミック粒子からなる担体に、触媒成分として貴金属又は貴金属の酸化物が担持されてなるディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒である。

[0011] 本発明において、担体中のセリアは、粒子状浮遊物に対して直接の燃焼作用も一応は有するが、それ以上に有用な機能として、酸素吸蔵－放出作用により触媒上の粒子状浮遊物を燃焼するための酸素を供給するという補助的機能を有する。そして、セリアージルコニア又はセリアー酸化プラセオジムの複合酸化物の形態を採用するのは、セリア単独の場合よりも、これら複合酸化物の形態の方が、耐熱性、耐硫黄被毒性に優れた効果があるからである。尚、粒子状浮遊物の燃焼という触媒が本来發揮すべき作用は、触媒成分である貴金属又は貴金属酸化物が担う。即ち、本発明に係る触媒においては、担体であるセリアージルコニア又はセリアー酸化プラセオジムを含む酸化物系セラミックがディーゼル排ガス雰囲気中の酸素を吸蔵しつつ放出し、貴金属又は貴金属酸化物は、担体の補助的機能を受けて粒子状浮遊物の燃焼を促進させるようになっている。

[0012] そして、担体を構成する酸化物セラミック粒子のセリアの含有量は、できるだけ多い方が好ましく、具体的には、担体重量に対して45重量%以上のセリアを含有することが好ましい。上記のように、セリアは、低温で粒子状浮遊物を燃焼させるために酸素を供給する作用を有するものであり、50重量%未満でも活性温度の低減効果はあるが、この場合、粒子状浮遊物を完全に燃焼させることが困難となるからである。セリア含有量のより好ましい範囲は、45～95重量%である。また、この担体は、セリア以外の残部がジルコニア又は酸化プラセオジムであるものが好ましいが、それ以外の酸化物を含んでいても良い。例えば、アルミナ、シリカ、チタニア等を含んでいても良い。特に、後述するイットリア、酸化ランタンを更に含む担体は、好ましい特性を示す。

[0013] そして、本発明者等は、担体に関する他の改良として、上記セリアージルコニア又はセリアー酸化プラセオジムに、更に、イットリア(酸化イットリウム: Y_2O_3)又は酸化ランタン(La_2O_3)を含む酸化物系セラミック粒子を含む担体を見出した。この担体も、酸素吸蔵－放出作用による補助的機能を有し、耐熱性、耐硫黄被毒性が改良されている。そして、イットリア又は酸化ランタンを含むことで触媒の耐熱性が更に改良さ

れている。

- [0014] この担体においても、セリアの含有量はできるだけ多い方が好ましい。具体的な構成としては、セリアが45～95重量%であり、イットリア又は酸化ランタンが0.1～15重量%とするのが好ましい。そして、セリア、イットリア、酸化ランタン以外の残部がジルコニアである、セリアージルコニアーイットリア複合酸化物又はセリアージルコニアー酸化ランタン複合酸化物のみからなるものが最も好ましい。但し、それ以外の酸化物を含んでいても良い。例えば、アルミナ、シリカ、チタニア等を含んでいても良い。
- [0015] 以上説明した担体に対する改良に対し、担体上に担持される触媒成分は貴金属が好ましく、ルテニウム、イリジウム、白金、銀が好ましい。特に好ましい貴金属成分は、ルテニウム、イリジウムを主成分とするものである。そして、触媒成分としてルテニウムを採用するときには、担体はセリアージルコニア又はセリアー酸化プラセオジムとしたときが最も活性に優れる。また、触媒成分としてイリジウムを採用するときには、担体としては更にイットリア、酸化ランタンを含むもの(セリアージルコニアーイットリア又はセリアー酸化プラセオジム酸化ランタン)を適用することが好ましい。更に、白金、銀についても、セリアージルコニアーイットリア又はセリアー酸化プラセオジム酸化ランタンを担体とするのが好ましい。尚、触媒成分は、これら貴金属の金属状態のものでも良いし、全部又は一部が酸化物となっているものでも良い。
- [0016] 貴金属(ルテニウム、イリジウム、白金、銀)の担持量は、適切な範囲とすることが好ましい。低温燃焼という目的を十分に発揮させるためである。具体的には、触媒成分の担持量は、担体重量に対して0.1～10重量%とするのが好ましい。下限値である0.1重量%は、活性を確保するための最低限の担持量である。一方、10重量%の上限については、これ以上担持しても活性の向上(活性温度の低下)は見られないからである。特に好ましい担持量は、0.1～5重量%である。
- [0017] そして、本発明に係る触媒において、ルテニウム又はイリジウムを担持した触媒(以下、単にルテニウム触媒、イリジウム触媒と称するときがある。)については、これらの貴金属を単独で担持するより、更に、他の貴金属を追加的に担持させたものが好ましい。これにより、触媒活性の発現をより低温側にシフトさせることができ、燃焼温度を低下させることができるからである。

[0018] この追加的な触媒成分の種類は、ルテニウム触媒については、イリジウム及び／又は銀の適用が好ましい。この場合、イリジウムの担持量は、ルテニウムの担持量とイリジウム担持量との比(ルテニウム:イリジウム)を、1:20~20:1とするのが好ましい(より好ましくは、1:20~3:1である)。また、銀については、両金属の担持量の比(ルテニウム:銀)を、1:10~10:1とするのが好ましい(より好ましくは、1:3~3:1である)。イリジウム、銀の担持量が前記比率より少ない場合には、その効果を発揮しない。一方、これら担持量が多すぎる場合、主たる触媒成分であるルテニウムの触媒特性が希薄化されることとなる。尚、イリジウムは、銀に比べ少量の添加で効果を発揮する。

[0019] 一方、イリジウム触媒において好ましい追加的な触媒成分としては、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀の少なくともいずれかである。これらの追加的な貴金属の中で特に好ましいのは、白金、ロジウム、ルテニウムである。この場合、白金の担持量は、イリジウムの担持量と白金の担持量との比(イリジウム:白金)が1:30~30:1とするのが好ましい(より好ましくは、1:3~3:1である)。また、ロジウムの担持量は、イリジウムの担持量とロジウムの担持量との比(イリジウム:ロジウム)が1:30~30:1となるようにするのが好ましい(より好ましくは、1:3~3:1である)。更に、ルテニウムの担持量は、イリジウムの担持量とルテニウムの担持量との比(イリジウム:ルテニウム)が1:20~20:1となるようにするのが好ましい(より好ましくは、1:3~10:1である)。上記と同様、追加的な貴金属担持の効果を発揮させると共に、主成分となるイリジウムの特性を低下させないようにするためである。尚、これら追加的な金属は複数担持しても良く、例えば、イリジウムに対して、ルテニウム及び銀の2種の貴金属を追加的に担持しても良い。

[0020] 本発明に係る燃焼触媒は簡易な方法で製造できる。基本的には、触媒成分となる貴金属の、金属状粉末、貴金属酸化物の粉末、コロイド粒子、アルコキシドや、金属塩(硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩等)水酸化物といった金属種を含む水溶液に、担体となる酸化物系セラミック粉を含浸させ、セラミック粉の表面に金属種を付着させた後、乾燥させ、更に熱処理することで触媒成分が担持された触媒とすることができ、これは通常の触媒の製造方法と同様である。

[0021] 尚、追加的な触媒成分の担持については、担体に主成分となる貴金属を担持する

際の水溶液として、追加的な金属の金属種を含む混合水溶液を用いても良い。また、主成分となる貴金属が担持された触媒を先に製造して、これを追加的な触媒成分の金属種を含む水溶液に含浸させても良いし、その逆でも良い。追加的な金属を別々に担持させる場合の水溶液は、上記同様、これらの金属状粉末、酸化物粉末、コロイド粒子、アルコキシドや、金属塩(硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩等)、水酸化物といった金属種を含む水溶液が適用できる。

[0022] 本発明に係る触媒は、実際の使用に際して適当な基材(アルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカ、ゼオライト等のセラミックハニカムや、メタルハニカム等の金属製基材)に支持させるのが好ましい。このとき、粉末状の触媒をスラリー化し、これに基材を浸漬して基材表面に触媒層を形成させることができる。但し、本発明に係る触媒は、粉末状態のまま使用することもできる。この場合、粉末状態の触媒を容器に充填し、これに排ガスを通過させるようにして利用できる。

[0023] また、金属基材を用いる場合には、いわゆるウォッシュコート法により基材上に触媒層を形成することが好ましい。このウォッシュコート法では、担体となるセリア(ジルコニア、酸化プラセオジウム、イットリア、酸化ランタン)を含む酸化物系セラミックのスラリーに基材を浸漬してその表面にセラミック層(ウォッシュコート)を形成させ、これを金属種含有水溶液中に浸漬してセラミック層に金属種を付着させた後に熱処理を施して触媒層を形成することができる。この場合のウォッシュコートの厚さは5～50 μm とすることが好ましい。

[0024] 尚、本発明においては、ウォッシュコート法により基材にセリア(ジルコニア、酸化プラセオジウム、イットリア、酸化ランタン)を含む酸化物系セラミックのみからなる触媒層を形成しても良い。但し、従来からウォッシュコート法で使用されるアルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカ、ゼオライト等の酸化物を下地層として形成し、この上に本発明に係る酸化物系セラミックの層を形成して2重の酸化物層を形成し、これに触媒金属を担持させても良い。

[0025] 基材の形態については、上記ハニカム形状のものに限定されず、粒状、シート状のものであっても良い。また、繊維、金網等のフィルター、各種のディーゼル排ガス用PMフィルターを基材としても良い。

発明の効果

- [0026] 以上説明したように、本発明に係るディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒はガス中の粒子状浮遊物の燃焼に対して十分な活性を有し、300℃付近の低温で燃焼を生じさせることができる。本発明に係る触媒は、長期間安定的に作動し、粒子状浮遊物、特に、炭素微粒子を燃焼することができる。
- [0027] 本発明に係る触媒を用いたディーゼル排ガスの処理方法では、ディーゼル排ガス中の粒子状浮遊物を捕集し、捕集した粒子状浮遊物を本発明に係る触媒により燃焼除去する工程を含む。このとき、本発明に係る触媒による処理工程の前後において他の排ガス処理を行っても良い。例えば、本発明の触媒による処理工程前に、排ガス中の NO_2 を N_2 に還元する工程を行っても良い。このとき、本発明に係る触媒による低温燃焼の効果がより高まる。但し、 NO_2 は粒子状浮遊物の燃焼のための酸素源とすることもでき、排ガス中に NO_2 を存在させることにより燃焼速度を増加させることもできるため、前段階での NO_2 の還元処理は必ずしも必須ではない。

発明を実施するための最良の形態

- [0028] 以下、本発明の好適と思われる実施の形態について説明する。
- [0029] 実施例1: 4.5%硝酸ルテニウム溶液0.67gを、1gのセリアージルコニア粉末に含浸させ、これを乾燥させた後、500℃で0.5時間焼成することで、セリアージルコニア担体にルテニウムが担持された触媒(ルテニウム触媒)を得た。この触媒のルテニウム担持量は、3重量%である。
- [0030] 比較例1: 実施例1に係る触媒の低温燃焼を確認すべく、比較例として、担体であるアルミナ粒子に触媒粒子として白金粒子を担持させた燃焼触媒を製造した。白金濃度が8.476重量%のジニトロジアンミン白金溶液0.59gを1.0gのアルミナ粉末に滴下した後、第1実施形態と同様、熱処理をすることで触媒を製造した(白金担持量5重量%)。
- [0031] 燃焼試験: 実施例1及び比較例1に係る燃焼触媒と、炭素微粉末とを混合した混合粉(炭素微粉末含有量:5重量%)を加熱して炭素微粉末を燃焼させて燃焼性能を検討した。燃焼性能の検討は、TG-DTA法(熱質量-示差熱分析)により行った。試験にあたっては、最終加熱温度を600℃とし、加熱開始から600℃到達後の所定

時間までの混合粉の質量変化を追跡すると共に、発生する熱量を測定した。燃焼温度の判定は、得られるTG-DTA曲線において、明瞭な質量減及び発熱がみられ始めた温度を燃焼開始温度とした。表1は、各触媒の燃焼開始温度を示す。

[0032] [表1]

試料	燃焼開始温度
実施例 1 (3%Ru/CeO ₂ -ZrO ₂)	323. 5℃
比較例 1 (5%Pt/Al ₂ O ₃)	580. 2℃

[0033] 表1からわかるように、実施例1に係る触媒は、燃焼開始温度が323. 5℃と目標である350℃未満を十分クリアしている。一方、比較例1では、炭素粉末の燃焼は生じるものの、燃焼温度が500℃を超えていた。従って、本実施例にかかる触媒は、燃焼温度の低温化に優れることが確認できた。

[0034] 実施例2及び実施例3:ここでは、実施例1に対し、触媒金属としてルテニウムに加えてイリジウム、銀を追加的に担持した触媒を製造し、それらの燃焼温度について検討した。実施例1で製造したルテニウム触媒(ルテニウム3重量%) 2gに、イリジウム濃度1. 0重量%の塩化イリジウム溶液2gを含浸させてルテニウム-イリジウム触媒とした(実施例2)。そして、この実施例2のルテニウム-イリジウム触媒1gに銀濃度3. 0重量%の硝酸銀溶液1g含浸させてルテニウム-イリジウム-銀触媒とした(実施例3)。

[0035] これらの触媒についても、実施例1と同様、触媒と炭素微粉末とを混合した混合粉(炭素微粉末含有量:5重量%)を加熱し、炭素微粉末を燃焼させTG-DTAにて燃焼性能を検討した。ここでは、実施例1と同様、初期活性(製造直後の燃焼開始温度)に加えて、650℃で所定時間加熱した触媒についての燃焼開始温度を調査し、その耐熱性も検討した。表2はその結果を示す。

[0036] [表2]

試料	初期活性 (製造直後)	加熱後 (加熱温度×加熱時間)	
		650℃×24時間	650℃×48時間
実施例 2 (3%Ru-1%Ir/CeO ₂ -ZrO ₂)	309℃	310℃	312℃
実施例 3 (3%Ru-1%Ir-3%Ag/CeO ₂ -ZrO ₂)	302℃	298℃	303℃

[0037] この表2で示される結果から、実施例1に係る触媒に、イリジウム、銀を補助的に担持させた触媒においては、燃焼開始温度(初期活性)が10～20℃低下し、その特性がより改善されることが確認された。そして、これらの触媒は、耐熱性においても良好であり、650℃で加熱された後の触媒についても低温活性を示し、加熱温度が長時間となっても維持されることが確認された。

[0038] 実施例4:ここでは、担体としてセリアージルコニアに、更に、イットリアを含む酸化物セラミックスを用い、触媒金属としてイリジウムを担持して触媒を製造した。イリジウム含有率1.0%の塩化イリジウム溶液2gを、1gのセリアージルコニア－イットリア粉末(平均粒径約5 μm)に含浸させ、これを乾燥させた後、500℃で2時間焼成した。その後、塩素及び不純物の洗浄を行い、ろ過して120℃で一晩乾燥し触媒を得た。この触媒のイリジウム担持量は、2重量%である。

[0039] 実施例5:担体としてセリアージルコニア－イットリアを用い、触媒金属として白金を担持して触媒を製造した。白金濃度が8.476重量%のジニトロジアンミン白金溶液0.094gを、1gのセリアージルコニア－イットリア粉末(平均粒径約5 μm)に含浸させ、これを乾燥させた後、500℃で2時間焼成した。その後、塩素及び不純物の洗浄を行い、ろ過して120℃で一晩乾燥し触媒を得た。この触媒の白金担持量は、0.8重量%である。

[0040] 実施例4、実施例5で製造した触媒について、実施例1と同様、触媒と炭素微粉末とを混合した混合粉(炭素微粉末含有量:5重量%)を加熱し、炭素微粉末を燃焼させTG-DTAにて燃焼性能を検討した。表3はその結果を示す。

[0041] [表3]

試料	燃焼開始温度
実施例 4 (2%Ir/CeO ₂ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃)	301.0℃
実施例 5 (0.8%Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃)	325.0℃
比較例 1 (5%Pt/Al ₂ O ₃)	580.2℃

[0042] 表3から、セリア-ジルコニア-イットリアを担体とする実施例4、実施例5に係る触媒においても、燃焼開始温度の低温化を図ることが確認できた。

[0043] 実施例6:次に、実施例4における製造工程に従い、塩化イリジウム溶液の使用量を調整してイリジウム担持量を調整し、イリジウム担持量が0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、5重量%、10重量%、20重量%のイリジウム触媒を製造した。そして、これらの触媒について、同様に燃焼試験を行いその性能を検討した。表4はその結果を示す。

[0044] [表4]

Ir 担持量 (担体:CeO ₂ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃)	0.5wt%	1.0wt%	2.0wt%	3.0wt%	5.0wt%	10wt%	20wt%
燃焼開始温度	299℃	301℃	301℃	297℃	302℃	303℃	310℃

[0045] 表4からわかるように、イリジウム担持量を変更しても活性温度の低温化の効果がみられる。また、その担持量に関しては、10重量%以下のものが特に好ましい結果が得られた。

[0046] 実施例7:ここでは、担体としてセリア-ジルコニア-イットリアを用い、触媒金属としてイリジウムと、更に追加的貴金属として銀を担持して触媒を製造した。イリジウム含有率1.0%の塩化イリジウム溶液1gを、1gのセリア-ジルコニア-イットリア粉末(平均粒径約5 μ m)に含浸させ、これを乾燥させた後、500℃で2時間焼成した。その後、塩素及び不純物の洗浄を行い、ろ過して120℃で一晩乾燥しイリジウム触媒を得た。そして、このイリジウム触媒1gに銀濃度3.0重量%の硝酸銀溶液1g含浸させてイリ

ジウム－銀触媒とした（イリジウム担持量：1重量％、銀担持量：3重量％）。

- [0047] 実施例8：実施例7と同様、担体としてセリア－ジルコニア－イットリアを用い、触媒金属としてイリジウムと、追加的貴金属としてロジウムを担持して触媒を製造した。実施例7と同様の工程にて製造したイリジウム触媒（イリジウム担持量：1重量％）1gに、ロジウム濃度3.0重量％の硝酸ロジウム溶液0.67gを含浸させてイリジウム－ロジウム触媒とした（イリジウム担持量：1重量％、ロジウム担持量：0.2重量％）。
- [0048] 実施例9：セリア－ジルコニア－イットリアを担体とし、触媒金属としてイリジウムと、追加的金属として白金を担持して触媒を製造した。実施例7と同様の工程にて製造したイリジウム触媒（イリジウム担持量：1重量％）1gに、白金濃度8.476重量％のジニトロジアンミン白金溶液0.059gを含浸させてイリジウム－白金触媒とした（イリジウム担持量：1重量％、白金担持量：0.5重量％）。
- [0049] 実施例10：セリア－ジルコニア－イットリアを担体とし、触媒金属としてイリジウムと、追加的金属としてルテニウムを担持して触媒を製造した。実施例7と同様の工程にて製造したイリジウム触媒（イリジウム担持量：1重量％）1gに、4.5％硝酸ルテニウム溶液0.022gを含浸させてイリジウム－ルテニウム触媒とした（イリジウム担持量：1重量％、ルテニウム担持量：0.1重量％）。
- [0050] 以上製造した実施例7～実施例10の触媒について、実施例1と同様、触媒と炭素微粉末とを混合した混合粉（炭素微粉末含有量：5重量％）を加熱し、炭素微粉末を燃焼させTG－DTAにて燃焼性能を検討した。表5はその結果を示す。

[0051] [表5]

試料	燃焼開始温度
実施例 7 (1%Ir-3%Ag/CeO ₂ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃)	295.0℃
実施例 8 (1%Ir-0.2%Rh/CeO ₂ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃)	296.0℃
実施例 9 (1%Ir-0.5%Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃)	290.0℃
実施例 10 (1%Ir-0.1%Ru/CeO ₂ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃)	298.0℃
比較例 1 (5%Pt/Al ₂ O ₃)	580.2℃

[0052] 表5からわかるように、実施例7～実施例10のセリアージルコニア－イットリア担体にイリジウムと追加的貴金属である銀、ロジウム、白金、ルテニウムを担持させた触媒は、いずれも燃焼開始温度が300℃未満となり良好な特性を示すことが確認できた。

[0053] 実施例11:ここでは、担体としてセリアー酸化プラセオジム酸化ランタンを用い、触媒金属として白金を担持して触媒を製造した。白金濃度8.476重量%のジニトロジアミン白金溶液0.094gを、1gのセリアー酸化プラセオジム－酸化ランタン粉末(平均粒径約5μm)に含浸させ、これを乾燥させた後、500℃で2時間焼成した。その後、塩素及び不純物の洗浄を行い、ろ過して120℃で一晩乾燥し触媒を得た。この触媒の白金担持量は、0.8重量%であった。

[0054] そして、製造した触媒について、実施例1と同様、触媒と炭素微粉末とを混合した混合粉(炭素微粉末含有量:5重量%)を加熱し、炭素微粉末を燃焼させTG-DTAにて燃焼性能を検討した。表6はその結果を示す。

[0055] [表6]

試料	燃焼開始温度
実施例 11 (0.8%Pt/CeO ₂ -Pr ₆ O ₁₁ -La ₂ O ₃)	320.0℃
比較例 1 (5%Pt/Al ₂ O ₃)	580.2℃

[0056] 表6からわかるように、担体としてセリアー酸化プラセオジム酸化ランタンを用いた触媒においても、燃焼開始温度は350℃未満となる。この点、同じ白金を触媒金属とする比較例1と比較して明確な燃焼温度低下の効果が確認できた。

[0057] 実施例12: 次に、担体としてセリアー酸化プラセオジム酸化ランタンを用い、触媒金属としてイリジウムを担持して触媒を製造した。イリジウム含有率1.0%の塩化イリジウム溶液を、1gのセリアー酸化プラセオジム酸化ランタン粉末に含浸させ、これを乾燥させた後、500℃で2時間焼成した。その後、塩素及び不純物の洗浄を行い、ろ過して120℃で一晩乾燥し触媒を得た。ここでは、塩化イリジウムの使用量を調整してイリジウム担持量を調整し、イリジウム担持量が0.5重量%、1重量%、3重量%、10重量%、20重量%の触媒を製造した。

[0058] そして、製造した触媒について、実施例1と同様、触媒と炭素微粉末とを混合した混合粉(炭素微粉末含有量:5重量%)を加熱し、炭素微粉末を燃焼させTG-DTAにて燃焼性能を検討した。表7はその結果を示す。

[0059] [表7]

Ir 担持量 (担体: $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-La}_2\text{O}_3$)	0.5wt%	1.0wt%	3.0wt%	10wt%	20wt%
燃焼開始温度	287℃	288℃	288℃	290℃	311℃

[0060] 表7からわかるように、セリアー酸化プラセオジム酸化ランタンを担体とする触媒において、イリジウムを触媒金属とすることでより燃焼開始温度を低下させることができる。この場合において、イリジウムの担持量に関しては、10重量%以下のものが燃焼開始温度を300℃未満とすることができ特に好ましい結果が得られた。

[0061] 実施例13: 担体としてセリアージルコニアー酸化プラセオジムを用い、触媒金属としてイリジウムと、更に追加的貴金属として銀を担持して触媒を製造した。イリジウム含有率1.0%の塩化イリジウム溶液1gを、1gのセリアージルコニアー酸化プラセオジム粉末(平均粒径約5 μm)に含浸させ、これを乾燥させた後、500℃で2時間焼成した。その後、塩素及び不純物の洗浄を行い、ろ過して120℃で一晩乾燥しイリジウム触媒を得た。そして、このイリジウム触媒1gに銀濃度3.0重量%の硝酸銀溶液1g含浸

させてイリジウム－銀触媒とした(イリジウム担持量:1重量%、銀担持量:3重量%)。

[0062] 実施例14:実施例13と同様、担体としてセリア－ジルコニア－酸化プラセオジムを用い、触媒金属としてイリジウムと、追加的貴金属としてロジウムを担持して触媒を製造した。実施例7と同様の工程にて製造したイリジウム触媒(イリジウム担持量:1重量%)1gに、ロジウム濃度3.0重量%の硝酸ロジウム溶液0.067g含浸させてイリジウム－ロジウム触媒とした(イリジウム担持量:1重量%、ロジウム担持量:0.2重量%)。

[0063] 実施例15:セリア－ジルコニア－酸化プラセオジムを担体とし、触媒金属としてイリジウムと、追加的貴金属として白金を担持して触媒を製造した。実施例13と同様の工程にて製造したイリジウム触媒(イリジウム担持量:1重量%)1gに、白金濃度8.476重量%のジニトロジアンミン白金溶液0.059gを含浸させてイリジウム－白金触媒とした(イリジウム担持量:1重量%、白金担持量:0.5重量%)。

[0064] 実施例16:セリア－ジルコニア－酸化プラセオジムを担体とし、触媒金属としてイリジウムと、追加的貴金属としてルテニウムを担持して触媒を製造した。実施例13と同様の工程にて製造したイリジウム触媒(イリジウム担持量:1重量%)1gに、4.5%硝酸ルテニウム溶液0.022gを含浸させてイリジウム－ルテニウム触媒とした(イリジウム担持量:1重量%、ルテニウム担持量:0.1重量%)。

[0065] 以上製造した実施例12～実施例15の触媒について、実施例1と同様、触媒と炭素微粉末とを混合した混合粉(炭素微粉末含有量:5重量%)を加熱し、炭素微粉末を燃焼させTG-DTAにて燃焼性能を検討した。表8はその結果を示す。

[0066] [表8]

試料	燃焼開始温度
実施例 13 (1%Ir-3%Ag/CeO ₂ -Pr ₆ O ₁₁ -La ₂ O ₃)	280.0℃
実施例 14 (1%Ir-0.2%Rh/CeO ₂ -Pr ₆ O ₁₁ -La ₂ O ₃)	286.0℃
実施例 15 (1%Ir-0.5%Pt/CeO ₂ -Pr ₆ O ₁₁ -La ₂ O ₃)	285.0℃
実施例 16 (1%Ir-0.1%Ru/CeO ₂ -Pr ₆ O ₁₁ -La ₂ O ₃)	285.0℃
比較例 1 (5%Pt/Al ₂ O ₃)	580.2℃

[0067] 表8からわかるように、実施例13～実施例16に係る、セリア-ジルコニア-酸化プラセオジム担体にイリジウムと追加的貴金属である銀、ロジウム、白金、ルテニウムを担持させた触媒は、いずれも燃焼温度が300℃未満となり、極めて良好な特性を示すことが確認できた。

請求の範囲

- [1] ディーゼル排ガス中の粒子状浮遊物を燃焼処理するための触媒であつて、
セリアージルコニア又はセリアー酸化プラセオジムを含む酸化物系セラミック粒子からなる担体に、
触媒成分として貴金属又は貴金属の酸化物が担持されてなるディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [2] 担体中のセリアの含有量が45～95重量%である請求項1記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [3] 担体は、更に、イットリア又は酸化ランタンを含む酸化物系セラミック粒子である請求項1又は請求項2載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [4] 担体中のセリアの含有量が45～95重量%であり、担体中のイットリア又は酸化ランタンの含有量が0.1～15重量%である請求項3記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [5] 触媒成分である貴金属は、ルテニウムである請求項1～請求項4のいずれか1項記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [6] ルテニウムの担持量が、担体重量に対して0.1～10重量%である請求項5項記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [7] 触媒成分である貴金属は、イリジウムである請求項1～請求項4のいずれか1項記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [8] イリジウムの担持量が、担体重量に対して0.1～10重量%である請求項7項記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [9] 触媒成分である貴金属は、白金又は銀である請求項1～請求項4のいずれか1項記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [10] 白金又は銀の担持量が、担体重量に対して0.1～10重量%である請求項9項記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [11] 触媒成分は、更に、イリジウム及び／又は銀を含む請求項5又は請求項6記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [12] ルテニウムの担持量とイリジウムの担持量との比(ルテニウム:イリジウム)が、1:20～

20:1である請求項11記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。

- [13] ルテニウムの担持量と銀の担持量との比(ルテニウム:銀)が、1:10～10:1である請求項11記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [14] 触媒成分は、更に、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀の少なくともいずれかを含む請求項7又は請求項8記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [15] イリジウムの担持量と白金の担持量との比(イリジウム:白金)が、1:30～30:1である請求項14記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [16] イリジウムの担持量とロジウムの担持量との比(イリジウム:ロジウム)が、1:30～30:1である請求項11記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [17] 担体は、金属基材表面にウォッシュコート法により形成されたものである請求項1～16のいずれか1項に記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。
- [18] ディーゼル排ガス中の粒子状浮遊物を捕集し、捕集した粒子状浮遊物を請求項1～17のいずれか1項に記載の触媒により燃焼除去する工程を含むディーゼル排ガスの燃焼処理方法。